

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円) 18
特許願 (特許法第38条ただし書の)
規定による特許出願
昭和 50年 2月 7日

特許庁長官 殿

発明の名称 無電金属メッキによるプリント回路の製法
特許請求の範囲に記載された発明の数(4)

発明者

住所 東京都日立市幸町3丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内
氏名 和田 元世
(ほか3名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 称(510)株式会社 日立製作所
代表者 吉山 博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内
電話 東京 270-2111 (大代表)
氏名(6189)代理士 高橋 明
50 015406



特許
公報
印

明細書

発明の名称 無電金属メッキによるプリント回路
の製法

特許請求の範囲

1. 回路を形成する部分に、貴金属から成る無電金属メッキの触媒が存在し、回路部以外は樹脂組成物から成るメッキレジストによって被覆された上電気絶縁性基材を、無電金属メッキ液中ににおいて上記の触媒が存在する回路部分に、無電金属の皮膜を形成することを特徴とするプリント回路の製法において、上記メッキレジストとして前記触媒の付着を有する抑制剤(インヒビター)を適用した樹脂組成物を用いること。

2. 特許請求の範囲第1項において、エポキシ樹脂(パリエーテル樹脂)、フェノール樹脂の少なくとも1種を含む熱硬化性樹脂組成物 100重量部と、前記抑制剤(イン

⑪特開昭 51-90475

⑫公開日 昭51(1976)8.7

⑬特願昭 50-15406

⑭出願日 昭50(1975)2.7

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

5334 57
5334 57
7511 42

⑮日本分類

59 G415
59 G401
12 A21

⑯Int.CI²

H05K 3/10
C23C 3/00

ヒビター)として、いわう、セレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉄、マンガン、クロム、銅、りん、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物および塩、過酸化塩、過塩素酸塩、過ヨウ酸塩、ナオール酸、オオアミノ酸類、オオ酸系酸、塩素といわうを含む臭素酸、オキシケノリン、有機酸類の少なくとも1種の1~30重量部とから成り、佔率 0.5~1.0%ボイズ(±0.25%)で、加熱することにより硬化し得る樹脂組成物をメッキレジストとして用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

3. 特許請求の範囲第1項において、メッキレジストとして前記触媒の付着を有する抑制剤(インヒビター)を適用した光重合性の樹脂組成物を用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

4. 特許請求の範囲第1項において有機酸としてりん酸、レウ酸、酒石酸、クエン酸の少なくとも1種の(5~100g)/2塩酸溶液(濃度

1～4規定)、または上記有機酸(5～100g)/2硝酸溶液(濃度0.1～0.5規定)から成る洗浄液に0.5～10分間接触させることを特徴とする無電金属メッシュによるプリント回路の製法。

発明の詳細を説明

本発明は電気絶縁性基板上に金属を無電析出させることによるプリント回路板の製法に係り、とくに回路形成部以外に付着した無電金属析出の触媒を、除去する方法に関する。

プラスチックなどの電気絶縁性基材に無電金属メッシュを施すには、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)などの貴金属を触媒としてあらかじめ被メッシュ化表面に付着させ、無電金属メッシュ板中に浸漬することによって得られることは周知である。

上記の方法によりプリント回路を形成するには、無電金属の析出を回路部分のみ選択的に行うことにより得られる。そのためには、上記の触媒の付着を、回路部分にのみ選択的に付着するか、あるいは全表面に触媒を付着した後、無電金属メ

(3)

を中心とする作用を持つもの(触媒毒)を適用することによつて、回路部以外への無電金属の析出を防止する方法が提案されている(特公昭44-19662)。しかし、この方法でも無電金属の析出を完全に防ぐことはむずかしい。また、一たん全面に触媒を付着させた後、回路部分だけを残して、それ以外はレジンで被覆する方法では、触媒を付着したあとレジンを被覆するために基材は一たん乾燥しなければならない。こうした乾燥が製造工程の中間に入ることは好ましくない。とくに被覆したレジンの乾燥、硬化のための加熱によつて回路部に付着している触媒の鉈刃が低下する欠点がある。

本発明の目的は、回路部分以外に無電金属を析出しないプリント回路の製法を提供するにある。更には触媒付着工程から無電金属メッシュ工程までの間に乾燥工程が入らない無電金属メッシュによるプリント回路の製法を提供するにある。

既述のように全面に触媒を付着させた後、回路以外の部分をレジンで被覆することによつて無電

特開昭51-90475 (2)
キが不要な部分をレジン等で被覆してしまう方法の2つが考えられる。前者のように、触媒を選択的に付着させることはなかなかむずかしいので、一般には後者のレジンで被覆する方法が提案され(USP'3,666,549)ているが、この方法でも不要部分の無電金属の析出を完全に防止することはできない。とくに高密度、高活性を要求されるプリント回路においては、回路以外の部分の僅かな無電金属の析出がショートパスの原因となるので、こうした回路以外の無電金属の析出は、何としても防がなければならない。

上記の不要部分への無電金属が析出する理由は明らかでないが、回路部分に付着しているPdなどの触媒の一部が、離脱し、回路部以外を被覆しているレジン表面に付着することが考えられる。また、被覆したレジンの表面に存在する微小な表面欠陥によるものとも考えられる。この場合の表面欠陥とは、とくに触媒を付着せずとも、無電金属を析出する部分を指している。

上記において、後者については、その表面欠陥

(4)

金属の析出を防止する方法がある。その際、被覆液のレジンの表面欠陥から無電金属が析出するのを防ぐため、上記表面欠陥の触媒作用を有する触媒毒を配合する方法が提案されているが、これによつても、プリント回路板のように20～30μの膜厚の無電金属メッシュを施す間に、回路以外の部分の無電金属の析出は防ぐことができなかつた。

本発明は、回路以外の部分に無電金属析出が全く無いプリント回路の製法を提供するもので、その主な特徴は下記の2点にある。

(1) 回路以外の部分にPdなどの貴金属から成る無電金属メッシュの触媒が付着しにくいか。または付着してもその後の洗浄工程で容易にとり除くことができるメッシュレジストを被覆する。

(2) 次に、回路以外の部分に付着した触媒を溶解除去できる帶別を洗浄液を以て洗くことである。

上記において、触媒を付着しにくくする方法、あるいは触媒が付着しても、上記の洗浄工程で容易に洗くことができようとするとは、被覆レジンの少なくとも表面層に触媒の付着を抑めるか阻害

する抑制剤(以下インヒビターと称す)を配合することにある。

これによつて触媒の付着を実質的に抑えることが本発明の第1の特徴である。

上記によつて被覆レジン上の触媒は、回路部分のそれに比べて付着が少ないか、あるいは付着力が弱められる。次に回の洗浄液で被覆レジン上の触媒を除去することにより、回路以外の部分には全く触媒が付着していない基材が得られる。これが第2の特徴である。しかも、このインヒビターは被覆レジン上の表面欠陥等の触媒的な作用により無電金属が折出するのを防ぐ触媒的な作用も持つ。

本発明の更に優れた特徴は、従来のように触媒を先に付着し、その後回路部以外をレジンで被覆することによつて、回路部以外の無電金属の折出を防止する方法によらなくともよい。例えば、基材にまず前記インヒビターを配合したレジンを以て、回路以外の部分を被覆し、かかる後触媒を付着させる方法である。従つて、プリント回路の

(7)

電金属が折出する。そこで、このレジスト上の触媒を除くために前記(4)で述した洗浄液をもつてこのレジスト上の触媒を溶解除去することが必要である。この場合、洗浄液としては、レジスト上の触媒を完全に除くことができることはもち論であるが、回路上の触媒をも実質的に除いてしまつては本発明の目的を達成できない。そのためには上記洗浄液の組成、洗浄の条件は大切である。本発明は、この洗浄液に第3の特徴があると云える。

上記のようにして、工程Dで示すよう必要な回路部分にのみ触媒4が付着している基材を、公知の無電金属メッキ液に浸漬することによつて工程Eに示すように、回路部分にのみメッキ膜5を形成することができる。

以上記述した方法によれば、従来のようにメッキ工程途中で、回路部以外の無電金属の折出を防ぐレジンの被覆工程が入らないのでメッキ工程の自動化を計ることが容易である。もちろん、前記の方法を従来技術に用いることは何ら差つかえない。更には無電金属メッキに用いられる被覆工具

製造工程途中にレジンの乾燥、硬化工程が入らないので、無電金属メッキ工程の全自動化が容易にできる。

次に、本発明を具体的に図を以て説明する。

図の工程Aで示す様に、電気絕縁性基材1の表面に接着層2を形成する。この接着層2はエッチングし易いものを用い、エッチングによつて凹凸を形成して、無電金属メッキ膜に効果を得ることが目的であるので、必ず行うと云うものではない。次に工程Bで示すように必被をスルーホールを穿ち、前記インヒビターを配合したレジンで、回路以外の部分にメッキレジスト3を形成し、エッチングを行なう。次に工程Cにおいて触媒4を付着させるが、レジストに配合したインヒビターによつて触媒4の付着は抑制される。

しかし、付着刀が弱められていると云つても、通常の水洗等の方法によつてはとり除くことはできない。

上記工程Cの基材は、そのままメッキ液に浸漬したのではレジスト上に存在する触媒によつて無

(8)

などに本発明を適用することにより不必要的無電金属の折出も防止できる。また、本発明の効果を一段と高める方法として、レジストレジン中にシリコーン樹脂またはワックスなどを併用して、レジストに撥水性を与えることも効果的である。

次に、本発明の特徴の1つであるメッキレジストについて更に詳細に述べる。

メッキレジストは、エポキシ、ポリエステル、フェノールなどの熱硬化性樹脂、あるいはこれらにメラミンまたはアルキド等を配合した樹脂組成物と硬化剤、硬化触媒を主成分とし、これに次に述べるインヒビターを加え、必要に応じて顔料、充填剤または溶剤を加えて、粘度 $10^3 \sim 10^4$ ポイズ($\mu\text{t} 25^\circ\text{C}$)好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ ポイズ($\mu\text{t} 25^\circ\text{C}$)程度に調整されたレジスト組成物を、シリカクリーニング粉などによつて基材上に塗布し、加熱により乾燥、硬化されたものである。

インヒビターとしては、いわゆるセレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、銅、マンガン、

クロム、鉄、リン、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物、塩類、例えば SeO_4 、 Se_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 BaSeO_4 、 As_2Se_3 、 Na_2HAsO_4 、 ZnHAsO_4 、 AsCl_3 、 As_2B_2 、 ZnO 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 SbCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 Fe_2O_3 、 CrO_3 、 PbCrO_4 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbSO_4 、 PbO 、 PbCl_2 、 MnO_2 、 KMnO_4 、 Pb_2O_3 、 NaH_2PO_4 、 PCl_3 、 CdS 、 CdO 、 V_2O_5 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 CaS 、 LiS 、 CuS 、 BaS 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、過錫酸塩、過塩素酸塩、過水素酸塩、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 KClO_4 、 NaClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 NaBO_3 、 KBO_3 、 LiBO_3 がある。また、有機化合物のインヒビターとしては、チオグリコール、チオエタノールなどのチオール類、システィン、シスチン、チオセリン、エチオニン、メチオニンなどのチオアミノ酸類、チオ尿素、2-ヒドロキシフェニルチオ尿素などのチオ尿素類、チアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、

(II)

硝酸のいずれかと組合せたものにある。両者の配合比は一律にきかないが、塩酸を用いた場合は有機酸 5～100 g / ℓ 塩酸溶液で濃度は 1～4 濃度が好ましく、硝酸を用いた場合は 0.1～0.5 濃度が好ましい範囲である。上記において、とくに クエン酸と塩酸との組合せが良い。

上記の洗浄液を以て、前記レジスト表面に付着している触媒を除去するには、直撃で 0.5～1.0 分浸漬すれば十分であり、それ以上行なうと四路部分の触媒をも除去してしまう懸念があるので、注意を要する。

本発明を実施するにおいて、前記のレジスト組成物および触媒洗浄液以外は公知のものを用いることができる。

例えば、図に示す電気絕縁性基材 I としては、各種のプラスチック、複層成形材料が用いられる。また、接着層 II としては、フェノール硬化ニトリルゴム系接着剤が用いられる。このフェノール硬化ニトリルゴム系接着剤はフェノール系樹脂 1.5～2.5 重量部、ニトリルゴム、ブタジエンゴムなど

特開昭51-90475(4)
チアソアゾールなどの色素といつりを含む 5 黄復素環類。オキシキノリン類、リンド酸、レウラ酸、ク酸、酢酸、タエン酸、エチレンジアミン四酢酸などの有機酸類が用いられる。これはその少なくとも 1 種を前記レジン組成物 100 重量部に対し 1～30 重量部、好ましくは 3～20 重量部溶解または分散させることにより、目的のレジスト組成物が得られる。上記インヒビターにはレジンの硬化剤または硬化触媒を兼ねるものもあるが、この場合は前記配合量に必ずしもとらわれない。

上記インヒビターを配合したレジスト組成物は、既述のように粘度を調節した後、シリカスクリーニング法などによつて、四路形成部以外にメッシュレジストとして被覆され、100°～170°C で 10 分～2 時間乾燥・硬化する。

また上記インヒビターは必要に応じては元重合性フォトレジストにこれらを用ひることもできる。

次に本発明において重複を前記、触媒洗浄剤としては、リンド酸、レウラ酸、醋酸、タエン酸などの有機酸の少くとも一種と、塩酸、または

(III)

のゴム成分 5～10 重量部、グラファイト、酸化けい素などの無機物 5～10 重量部、その他硬化剤、有機溶媒などから成り、粘度を 100 センチボイズ以上に調整したもので、基材に枚ロールコート法、カーナショート法などによつて塗布され 120～170°C、120～90 分で乾燥、硬化され、その膜厚は 1.0～4.0 μ あれば十分である。

上記の接着層表面、スルーホール内壁のエッチングは、例えば $(\text{CrO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2:00 m ℓ) / ℓ 水溶液を用いて行なう。これによつてその表面には凹凸が形成され、無電金属メタル面に対し鍍金効果を与える力を向上する。

次に、本発明で無電金属ノック触媒と云つている Pd、Ag、Au、Pt などの貴金属は、それらの塩化物などの酸性溶液から得られる。例えば Pd では、 PdCl_4 と SnCl_4 の塩酸溶液において、Pd は SnCl_4 と $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ を共浴し、ロヨイド状になつて鏡面に析出しているものと推定される。この液中に上記接着層を設けエッチングした基材を浸漬することによつて Pd を全面に付着させること

ができる。しかしこの場合、レジスト面上が親水性であるとか、エッチングの度合が少ないとか、あるいはインヒビターの種類によって、Pdの付着の程度に大小はあるが、とくに問題となる程ではない。

次に、本発明で云う無電金属メッキ液としては、例えば(1)硫酸銅、硫酸ニッケルなどの金属塩、(2)ロッセル塩、エチレンジアミン四酢酸などの錯化剤、(3)ホルマリン、パラホルムアルデヒドなどの還元剤、(4)pH調整剤とを主成分とするメッキ液を用いることができる。

実施例1

紙にフェノール樹脂を含浸し被覆した厚さ1.6mmの被覆板にフェノール親水性ヘトルゴム系接着剤(フェノールホルムアルデヒド樹脂、アクリル樹脂、ニトルゴム、ジルコバックス、いわう、酸化けい素、ピロメリット酸およびメタルエチルケトンから成る)をカーテンコート法により、被覆板の片側に敷布した後、120°Cで20分間乾燥した。次いで該被覆板の接着剤を敷布していない

(五)

間加熱してレジストを硬化させて、厚さ1.5μのタンキレジスト層をもうけた(工程3)。次いで無水クロム酸60g、硫酸200mlを水を加えて1ムとした洗浄液で45°Cで該被覆板を5分間エッチングした(工程4)。これを水洗し、塩酸800mlに水に加えてエムとした溶液中に室温で1分間浸漬し、日立化成社製増感剤HS-101B(Pd系)中に室温で5分間浸漬し、更に水洗を行なつた後日立化成社製活性化液ADP-101中に室温にて5分間浸漬した後水洗を行なつた(工程5)。上記一連の前処理を行なつた後、更にパクエン酸30g、硫酸35g塩酸300mlを水に溶かしてエム(約3N)とした洗浄液No.1中に室温で5分間浸漬した(工程6)後、米国マクダーミッド社製無電金属鋼メッキ液(Metalex B-9038)中で60°C、8時間鋼メッキを行ない凹部部分および穴内壁に厚さ3.0μの鋼メッキ膜を形成させプリント回路を形成した(工程7)。

実施例2

特開昭51-90475(5)
同にも上記接着剤を敷布した後、該被覆板を170°Cで60分間加熱し接着剤を硬化させた。接着剤層の厚さは硬化後で両面共にそれぞれ3.0μになるようした(工程1)。

次に該接着剤付き被覆板の必要箇所にプレスで直徑1.0mmの穴を開けた(工程2)、次いで米国Dow Chemical Corp製のフェノールノボフタク型エポキシ樹脂(DEN-438)3.0重量部、日立化成社製メラミン樹脂(メラン28)5.0重量部、同じく日立化成社製アルキッド樹脂(フタルオキド804)2.0重量部、インヒビターとして粒径を7.0μ以下に調整した8b.O.1.0重量部、さらに2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部をメチルエチルケトン、ナショールの1対1混合溶媒にとかして粘度を250ボイズ(0.525°C)に調整したレジストを、被覆剤を敷布して穴を開けた前記被覆板の片面の絶縁以外の部分にシルクスクリーン法で適用して120°Cで30分間乾燥し、更に反対側にも同様に上記レジストを敷布した後、150°Cで30分

(六)

実施例1の工程3において、ペラフィンワックスを3重量部添加し親水性を付与したレジストを使いその他は実施例1と全く同様の方法でプリント回路を形成した。

実施例3

実施例1の工程3において親水性レジストの代りにDow Chem Co社製エポキシ樹脂(DEN-438)1.0重量部にインヒビターとして粒径を7.0μ以下に調整した8b.O.3重量部とK₂S₂O₈1.5重量部を60°Cに加熱したDEN-438中に加えて搅拌し、分離させた。これを室温にもどして、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部加え、メチルエチルケトンに溶解してよく搅拌し粘度を500ボイズに調整したレジストを用い、また、実施例1の工程6に用いた洗浄液No.1の代りに、粗石鹼20g、硫酸35g塩酸350mlを水に溶かしてエム(約3.5N)とした洗浄液No.2中に室温で5分間浸漬したこと以外は実施例1と全く同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

(四)

実施例4

実施例1の工程3においてレジストとしてDEN-438 & 100重量部にインヒビターとしてオクタニコール5重量部を摂かした後、同じくオクタニコール5重量部を1.0mlのエチルアルコールにとかして加え、0.5重量部の2-エチル-4-メチル-1-イミダゾールを溶解し最後にメチルエチルケトンを加えて室温で600ボイスに調整したメツキレジストを用いること、また実施例1の工程6に用いた洗浄液No.1の代りにクエン酸5.9、濃度3.5%の塩酸200mlを水に摂かして1.2(約2N)とした洗浄液(No.3)中に室温で8分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例5

実施例4で用いたメツキレジストを用いること、工程6の洗浄液としてクエン酸5.0g、濃度3.5%の塩酸260mlを水に摂かして1.2(約2N)とした洗浄液(No.4)中に室温で7分間浸漬すること以外は、実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

(2)

たるよう調整したメツキレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例6

実施例7で用いたメンキレジストを用いること、および実施例1の工程6に用いた洗浄液No.1の代りにオクタニコール5.0g、濃度3.5%、塩酸300mlを水に摂かして1.2(約2N)とした洗浄液(No.6)中に室温で7分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例9

Epon 1001の100重量部と2-エチル-4-メチル-1-イミダゾール0.5重量部インヒビターとして7.0μ以下に調整した過酸銅アンモニウム2.0重量部を攪拌機を用いて30分間混合し、3本ロールの混練機を用い20分間練してプレンドした。これをメチルエチルケトンに摂かして800ボイスに調整したメツキレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホー

ル型プリント回路を作成した。

実施例6

実施例4で用いたメツキレジストを用いること、クエン酸1.00g、濃度3.5%の塩酸3.5mlを水に摂かして1.2(約2N)とした洗浄液(No.5)中に室温で5分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例7

Shell Chemical Co 社製のエポキシ樹脂(Epon 1001)5.0重量部と前述のDEN-438 6.0重量部をメチルエチルケトンに摂かした後4重量部のジシアングアミドをメチルセロホリップに溶解した液を加えて搅拌して500ボイスの糊液を得た。更に0.5重量部のベンジルジメチルアミンをこの糊液に加えた後、インヒビターとして粒径7.0μ以下に調整した5重量部の三酸化セレンを加え、更に1.5重量部の2-メチルカブトベンジテアゾールを加えて搅拌した後40℃に温度をあけて粒径1μ以下のS10、粉を加えて搅拌し室温での粘度が1000ボイス

(2)

ル型プリント回路を作成した。

実施例10

Shell Chemical Co 社製のエポキシ樹脂(Epon 100)1.00重量部にインヒビターとしてThickol Chemical Corp 製の多硫化樹脂オコールLp-3 $\left[\text{HS}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{S}\right)_n-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{SH}\right]$ 2.0重量部と、2-エチル-4-メチル-1-イミダゾール0.8重量部を芳香族ナフサ、メチルイソブチルカブトン、シクロヘキサンの6:3:1の混合溶媒に摂かして600ボイスに調整したメツキレジストを用いること、実施例1の工程6において洗浄液No.1の代りに洗浄液No.3中に室温で8分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例11

実施例1の工程6において洗浄液No.1を代りにクエン酸5.0g、濃度6.25%の硫酸20mlを水に摂かして1.2(約2N)とした洗浄液(No.7)中に室温で3分間浸漬すること以外は実施例1と同様に

(2)

(2)

して両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-3

実施例 3 で用いたメフキレジストを用いること、実施例 1-1 で用いた洗浄液 No. 7 中に直温で 2 分間浸漬する以外は実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-3

粘度が直温で 100 ポイズの日立化成社製の不飽和ポリエチレン樹脂（ポリセクト 518-100）100 重量部にインヒビターとして 5 重量部のシスティンおよび 70 μ 以下の粒径にそろえた二酸化マンガン 1.0 重量部、硬化触媒として 0.5 重量部のベンゾイルペーパーオキサイドと 1.0 重量部のクミルペーパーオキサイドを加えて摺かしたメフキレジストを実施例 1 と同様にして片側の回路不要部分に塗布した後 130 °C で 1 時間加熱硬化した。次に基板の反対側の回路不要部分にも同様にして塗布した後 130 °C 1 時間加熱硬化させてそれぞれ 1.5 μ の膜厚を回路不要部分に形成した。更に工程 4 ～ 5 は実施例 1 と同様にし、工程 6 において

(2)

を使うこと以外は実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-6

実施例 1 の樹脂性レジストの代りに、アクリル系コポリマーを主体とした光重合性フォトレジスト、東京応化工業 KK 製のフォトマール SPR（樹脂分、36%、粘度 6 ポイズ）100 重量部に、インヒビターとしてテオ尿素 3 重量部、オタリコール 3 重量部を溶解した後これを実施例 1 と同様にして工程まで終了した接着剤付き積層板の片面全面にロールコーティングで 5 回塗布した後 65 °C で 30 分乾燥した。その後該積層板の反対側にも同様方法で上記インヒビターを含むホトレジストを塗布乾燥してそれ 20 μ の膜厚を有する層を形成した。その後該積層板の回路不要部分にカーボンアーチ灯により紫外線を照射して該積層板の両側の回路不要部分のレジストを重合硬化させた。その後 20 °C の直温に調整した 1,1,1-トリクロルエタンを該積層板の両側にスプレーして、未硬化の回路部分のレジストを溶解除去

特開昭51-90475 (7)

硝石酸 50 g、35% HCl 2300 ml を水に溶かして 1 ムにした洗浄液 No. 8 中に直温で 5 分間浸漬し、Shipley 社製無電金属網めつき CP-70 節中で 50 °C で 8 時間無電金属網めつきを行ない回路部分および穴壁に厚さ 30 μ の網めつき膜を形成させた両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-4

インヒビターとしてオーリング酸 5 重量部と 2-メルカプトベンゾンチアゾール 2.0 重量部を DEN-438 に溶かし、メチルエチルケトンに溶解して 500 ポイズに調整した後 0.5 重量部の 2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えたメフキレジストを用いた以外は実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-5

実施例 1-4 のレジストのインヒビターであるオーリング酸を 8-オキシキノリン 5 重量部に配合したメフキレジストを用いたこと、および工程 6 の洗浄液として実施例 4 で用いた洗浄液 No. 3

(3)

（現象）した。次いで工程 4 からは実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-7

実施例 3 で用いたレジストを用いることおよび実施例 1 の工程 6 に用いた洗浄液 No. 1 の代りにタエン酸 30 g、濃度 3.5% の塩酸 500 ml を水に溶かして 1-2 (約 5 N) とした洗浄液 No. 9 を使うこと以外は実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

実施例 1-8

実施例 3 で用いたレジストを用いることおよび実施例 1 の工程 6 に用いた洗浄液 No. 1 の代りにタエン酸 30 g、濃度 3.5% の塩酸 600 ml を水に溶かして 1-2 (約 6 N) とした洗浄液 No. 10 を用いること以外は実施例 1 と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

実施例 1-9

実施例 1-8 と同じレジストを用いることおよび硝石酸 150 g、濃度 3.5% の塩酸 400 ml を

(4)

(5)

特開昭51-90475(8)

例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例5

実施例1の吸水性レジストから吸水性樹脂であるシリコーン樹脂E81001Nを除いたレジストを使り以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例6

実施例7で用いたレジストからインヒビターである酸化セレン、2-メルカプトベンゾチアゾールを除いたレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

以上、述べた実施例および比較例の無電気絶縁回路の様子を次表にまとめて示した。

水に溶かして14(約4N)とした洗浄液No.11を用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例1

放熱洗浄工程8を行なわざいこと以外は実施例2と同様の方法で両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例2

実施例3で用いた吸水性レジストを用いること、および放熱洗浄工程6を行なわざいこと以外は実施例1と同様の方法で両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例3

実施例3に用いたレジストを使用すること、工程6の放熱洗浄工程を行なわざいこと以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例4

実施例4に用いたレジストを使用すること、工程6の放熱洗浄工程を行なわざいこと以外は実施

(a)

表

	回路部分以外への網の折出状態	回路部分および穴内への網の折出状態
実施例1	不折出	良好
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	"	"
6	"	"
7	"	"
8	"	"
9	"	"
10	"	"
11	"	"
12	"	"
13	"	"
14	"	"
15	"	"
16	"	"
17	"	一部不折出
18	"	一部折出
19	"	一部不折出

(b)

	回路部分以外への網の折出状態	回路部分および穴内への網の折出状態
比較例1	全面折出	良好
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	一部折出	"
6	"	"

図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例の工場に対するプリント回路板の断面を示す。

符号の説明

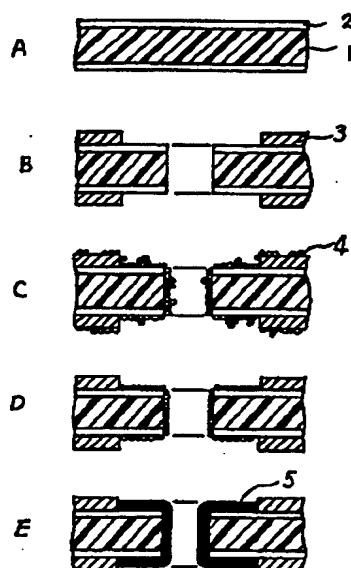
- 1 基材
- 2 接着層
- 3 ノンヤレジスト
- 4 放熱

代理人弁護士高橋明夫



添附書類の目録

(1) 明細書 1頁
 (2) 図面 1頁
 (3) 要件 1頁
 (4) 特許請求書 1頁



前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
 会 社 株式会社 日立製作所 日立研究所内
 姓 名 村上 敏次
 住 所 同 上
 氏 名 川本 雄一
 住 所 同 上
 氏 名 稲下 泰定

昭 51 11 6

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 15406 号(特開昭
51-90475 号 昭和 51 年 8 月 7 日
発行公開特許公報 51-906 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

序内整理番号	日本分類
5334 57	C9 G415
5334 57	C9 G401
7511 42	12 A21

手 続 極 正 書

昭和 51 年 7 月 7 日

特許庁 長官 片山石郎

事件の表示

昭和 50 年 特許願 第 15406 号

明 确 の 名 称

無電金属メッシュによるプリント回路板の
製法
補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 呼 (株) 株式会社 日立製作所

代 理 人

団 体 著者 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内 電話 KOTTO-2111(大代通) 51-7
氏 人 (略) 井原士高 橋 明夫

補 正 の 対 象 明細書の「特許請求の範囲」か
より「発明の詳細を説明」の範

補 正 の 内 容

1. 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
2. 発明の詳細を説明の一部を次の通り補正す
る。

特許庁
51.7.7

- ① 第 5 頁 9 行の「……こうした乾燥」とあるの
を「……こうしたマスキング工程」と補正する。
- ② 第 5 頁 17 行の「……乾燥工程……」とある
のを「……マスキング工程……」と補正する。
- ③ 第 6 頁 17 行の「……おいて、触媒を……」
を「……おいて、①触媒を……」と補正する。
- ④ 第 7 頁 3 行～4 行の「これによつて……の特
徴である。」までを削除する。
- ⑤ 第 7 頁 9 行～10 行の「これが第 2 の特徴で
ある。」を削除する。
- ⑥ 第 7 頁 13 行のあとに「本発明の特徴は、前
記インヒビターを配合したレジストを用い、(i)
の洗浄液で洗浄することにある。」と補正する。
- ⑦ 第 8 頁 1 行の「……、硬化工程……」を「……、
硬化工程(マスキング)……」と補正する。
- ⑧ 第 9 頁 8 行～9 行の「本発明は、この洗浄液
に第 2 の特徴があると云える。」を削除する。
- ⑨ 第 13 頁 11 行のあとに「ただし、単に洗浄
液で洗うだけでは本発明の目的を完全に達成す
ることは困難である。上記洗浄液で洗浄する前

に、pH 1.2 以上のアルカリ性水溶液で処理す
ることが大切である。この処理方法は該溶液中
に室温で 5 分ほど浸漬するだけで充分である。

上記アルカリ性水溶液としては、一般に用い
られている NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH 等の
水溶液で充分であるが、その他の成分として界面
活性剤を配合することは、更に効果的である
。」を挿入する。

- ⑩ 第 17 頁 9 行の「を行なつた後、日立化成社
製……」を「を行なつた後、pH 1.2 以上のア
ルカリ性水溶液として日立化成社製……」と補正
する。

- ⑪ 第 27 頁 5 行の「触媒洗浄工程 6 を……」を
「実施例 1 の工程 6 を……」と補正する。

以 上

16

特許請求の範囲

1. 回路を形成する部分に、貴金属から成る無電金属メッシュの触媒が存在し、回路部以外は樹脂組成物から成るメッシュレジストによつて被覆された電気絶縁性基材を、無電金属メッシュ液中ににおいて上記の触媒が存在する回路部分に、無電金属の皮膜を形成することを特徴とするプリント回路の製法において、上記メッシュレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤（インヒビター）を適用した樹脂組成物により形成し、触媒を付着させた後、pH 1.2 以上のアルカリ性水溶液で処理し、次いで有機酸と塩酸または有機酸と硝酸とから成る洗浄液に接触させた後、無電金属メッシュを行なうことを特徴とする無電金属メッシュによるプリント回路板の製法。
2. 特許請求の範囲第1項において、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アエノール樹脂の少なくとも1種を含む熱硬化性樹脂組成物100重量部と、前記抑制剤（インヒビター）として、いわゆるセレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、ア

ルミニウム、鉄、マンガン、クロム、錫、りん、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物および塩、過硫酸塩、過塩素酸塩、過ホウ酸塩、チオール類、チオアミノ酸類、チオ尿素類、塩素といおうを含5員複素環、オキシケノリン、有機酸類の少なくとも1種の1～30重量部とから成り、粘度10³～10⁴ボイス（±125℃）で、加熱することにより硬化し得る樹脂組成物をメッシュレジストとして用いることを特徴とする無電金属メッシュによるプリント回路の製法。

3. 特許請求の範囲第1項において、メッシュレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤（インヒビター）を適用した光重合性の樹脂組成物を用いることを特徴とする無電金属メッシュによるプリント回路の製法。

4. 特許請求の範囲第1項において有機酸としてりんご酸、しゅう酸、酒石酸、クエン酸の少なくとも1種の(5～100g)/ム硝酸溶液（濃度1～4規定）、または上記有機酸(5～

100g)/ム硝酸溶液（濃度0.1～0.5規定）から成る洗浄液に0.5～10分間接触させることを特徴とする無電金属メッシュによるプリント回路の製法。